

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Problem Image Mailbox.**

JP-63022681

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007280467

WPI Acc No: 1987-277474/198739

XRAM Acc No: C87-117904

XRPX Acc No: N87-207977

Ink jet printing with improved water fastness - uses ink contg. reactive component, which reacts with second reactant upon printing to form polymer that binds colourant

Patent Assignee: HEWLETT-PACKARD CO (HEWP); YOKOGAWA HEWLETT PACKARD LTD (YOKH)

Inventor: HACKLEMAN D E; PAWLOWSKI N E

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
cmr US 4694302 A 19870915 US 86871346 A 19860606 198739 B
EP 248667 A 19871209 EP 87304954 A 19870604 198749
JP 63022681 A 19880130 JP 87141130 A 19870605 198810
CA 1296882 C 19920310 199216
EP 248667 B1 19930818 EP 87304954 A 19870604 199333
DE 3787049 G 19930923 DE 3787049 A 19870604 199339
EP 87304954 A 19870604
JP 2510420 B2 19960626 JP 87141130 A 19870605 199630

Priority Applications (No Type Date): US 86871346 A 19860606

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; A3...9002; EP 137313; JP 59095188; No-SR.Pub; US 3694241; US 4196437; US 4446174; US 4554555

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 4694302 A 5

EP 248667 A E

Designated States (Regional): DE FR GB IT

EP 248667 B1 E 7 B41M-001/36

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 3787049 G B41M-001/36 Based on patent EP 248667

JP 2510420 B2 4 C09D-011/00 Previous Publ. patent JP 63022681

Abstract (Basic): US 4694302 A

The water fastness of an ink applied to a substrate by ink jet printing is improved by (a) providing the substrate, (b) providing an ink jet print head having at least a first set of nozzles connected to a first reservoir; (c) providing an ink compsn. comprising a colouring agent (I), a vehicle (II) and at least one reactive species (III) capable of reacting with a second species (IV) to form a polymer which binds the (I) to the substrate, the (IV) being present either in the substrate or in a second reservoir separate from the first reservoir and associated with a second set of nozzles indexed with the first set of nozzles; and (d) applying the ink or the ink and (IV) separately to the substrate to form the polymer.

(Dwg.0/1)

Abstract (Equivalent): EP 248667 B

A method of ink-jet printing on a substrate comprising: (a) providing said substrate; (b) providing an ink-jet print head having at least a first set of nozzles connected to a first reservoir; (c)

JP-63022681

providing an ink composition comprising a colouring agent and a vehicle and at least one reactive species capable of reacting with a second species to form a polymer on said substrate, said polymer binding said colouring agent thereto, said second species comprising either a component in said substrate or a component maintained in a second reservoir, separate from said first reservoir and associated with a second set of nozzles indexed with said first set of nozzles; and (d) applying either said ink or said ink and said second component separately to said substrate to form said polymer thereon, whereby formation of said polymer improves the water fastness of said ink on said substrate.

Dwg.0/0

Title Terms: INK; JET; PRINT; IMPROVE; WATER; FAST; INK; CONTAIN; REACT; COMPONENT; REACT; SECOND; REACT; PRINT; FORM; POLYMER; BIND; COLOUR

Derwent Class: A97; E19; E24; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-001/36; C09D-011/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/00; B41J-002/485;

B41J-003/04; B41M-005/00; G01D-015/16

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A11-B05C; A11-C04A; A12-W07D; E10-A25; E10-E04J;

E10-E04K; E10-E04L; G02-A04A; G05-F

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02

Plasdoc Codes (KS): 0013 0222 0223 0229 0231 1279 1291 1588 1592 1977 2198

2208 2308 2314 2324 2437 2513 2522 2575 2595 2653 2660 2718 2725 2726

2812 1974 1982 1999 2177 3002 0071 3198 2001 2202 2427 2506 0037 0038

1283 3174 1385 1407 1450 1723 2152 2432

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 028 03- 039 04- 067 143 144 147 198 231 239 252 253 303 305 311

313 336 359 364 366 367 371 431 435 442 443 477 502 516 523 532 537

575 595 597 600 601 656 659 688 720

002 014 028 03- 039 04- 06- 067 143 144 147 198 20- 230 231 239 24- 240

252 303 305 311 313 334 336 359 364 366 367 371 398 431 435 442 443

477 50& 502 516 52& 523 532 537 575 595 597 600 601 656 659 688 720

003 014 028 03- 039 04- 067 075 106 141 143 144 147 155 157 160 198 206

207 225 231 239 252 303 305 311 313 336 344 346 359 364 366 367 371

431 435 438 442 443 477 502 516 523 532 537 575 595 597 600 601 656

659 688 720

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H402 H482 H581 H582 H583 H584 H589 H8 M210 M211 M212 M213 M214 M232

M233 M272 M280 M282 M312 M313 M321 M322 M323 M331 M332 M342 M383

M391 M392 M393 M416 M620 M781 M903 M904 Q332 Q615 R024 R00137-U

R00245-U R00270-U R00271-U R00373-U R00822-U R00930-U R00911-U

R00945-U 8739-E0501-U

Specific Compound Numbers: R00137-U; R00245-U; R00270-U; R00271-U; R00373-U

; R00822-U; R00930-U; R00911-U; R00945-U

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-22681

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)1月30日
B 41 M 5/00	1 0 1	A-6906-2H	
B 41 J 3/04	1 0 3	Y-8302-2C	
// C 09 D 11/00	P S Z	X-7513-2C	
	1 0 1	A-8721-4J	
11/02	P T G	B-8721-4J	
	1 0 1		

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット印刷方法

⑮ 特 願 昭62-141130

⑯ 出 願 昭62(1987)6月5日

優先権主張 ⑰ 1986年6月6日 ⑱ 米国(US) ⑲ 871346

⑳ 発 明 者 デイビット・イー・ハツクルマン アメリカ合衆国オレゴン州モンマウス・ミリタリ ロード・39125

㉑ 発 明 者 ノーマン・イー・パウロスキー アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス・13ス・ノースウェスト・1455

㉒ 出 願 人 横河・ヒューレット・バツカード株式会社 東京都八王子市高倉町9番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 次男

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット印刷方法

2. 特許請求の範囲

染料とベヒクルと少なくとも1つの反応性化学種を含むインク組成物を使用し、前記反応化学種はサブストレート上で他の化学種と反応してポリマーを形成する特性を有し、前記染料を前記ポリマー内に結合させることを特徴とするインクジェット印刷方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット印刷に使用されるインク組成物に関するものであり、特に、化学反応によってポリマー格子(polymeric lattice)を形成し、このポリマー格子内にインクの染料を結合させる(binding)ことによってインクの耐水性(water fastness)を改善する方法に関する。

(従来技術とその問題点)

インクジェット・プリンターで使用される安全なインクは、一般に、紙の上で乾燥した後、極めて、耐スメアー性(smear resistant)でない水溶性染料を含んでいる。

インクジェット印刷を利用して紙に着色インクを印刷することは知られている。例えば、米国特許第 4,382,262号に説明されるように、透明な物質の液滴が特殊処理された紙に発射され、この液滴が紙の物質と結合して着色ドットを形成する。数本のジェットを用いて、各ジェットは種類の異なった無色の物質を収容したタンク(reservoir)に接続し、この無色物質は特殊処理されたサブストレート(substrate)と接触すると化学反応を起こしてそれぞれ異なる色を与える。

米国特許第 4,360,548号では、サブストレートに第1のインク様物質(ink-like material)を像形状(image configuration)に塗布した後、この像とその周囲の領域を次に覆うように第2のインク様物質を塗布することにより、摩滅によって検知可能な隠れた像(hidden image)が与えられる。

これら2つの物質の各々は、一組の発色性反応体の一方を有し、これら反応体は実質的に無色であるが、互いに反応すると着色生成物を形成する。

しかし、これらの引例のいずれも、サブストレートに耐スメアー性インクの生成については、開示も示唆も^{され}していない。よって、簡単な方法で、サブストレート上のインクの耐水性を改善する必要が残されていた。

(発明の目的)

したがって、本発明の目的は、インクジェット等による印刷後の印刷媒体上のインクが有する耐スメアー性を含む耐水性を改善することにある。

(発明の概要)

本発明によれば、インクジェット・プリンターを用いてサブストレート上のインクの耐水性を改善する方法が提供される。この方法は、(a)タンクと接続しかつサブストレート上にインクを付着させるのに使用される少なくとも1個のオリフィスを有するインクジェット・プリントヘッドを使用し、(b)染料とベヒクル(vehicle)とからなるイン

ク組成物を該タンク内に与え、(c)ある化学種と反応してサブストレート上にポリマー格子を形成することができ、このポリマー内に染料を結合させるようにした少なくとも1種の反応性化学種をタンク内に供給することからなる。

反応性化学種はインク自体の中に存在していてもよく、(一成分系(one component system))、別のタンク中に存在していてもよい(二成分系(two component system))。二成分系の場合、プリントヘッドは複数個のオリフィス組より構成されていてもよく、又は、2個の独立したプリントヘッドを用いることもできる。いずれのプリントヘッド構造の場合も、オリフィスはインクと反応性化学種のいずれもがサブストレート上の同じ位置に付着(deposit)されるように指標(indexed)が付けられている。

反応性化学種とサブストレートとの反応(一成分系)又はインクとの反応(二成分系)によって、染料と結合するポリマーを形成し、よってインクの耐水性が改善される。

(発明の実施例)

以下において、グリコール-水又はアルコール-水ベースのベヒクル(インク溶媒)を有するインクに関して説明する。しかし、本発明はインクジェット印刷に使用されるインクにおいて、その他のベヒクルにも適用^{され}得ることは明らかである。

本発明を実施するには、インクジェット・プリントヘッドは、ヘッドを備えた少なくとも1個のオリフィスとこのオリフィスに接続された液体タンクを具備する。ここに使用されるように、プリントヘッドは2個のオリフィスと対応する液体~~オリフィス又はノズル~~タンクをプリントヘッドと共に結合したものとする^{インク}ことも可能である。代わりに、プリントヘッドは2個の独立したヘッド・システムから構成することも可能で、各ヘッドはそれ自身のオリフィスとタンクとを有するが、これら2ヘッド・システムに一方のオリフィスからの一滴と他方のオリフィスからの一滴が実質的に重なる(overlay)ような様式で液滴を発射するように指標が付けられている。

典型的なインクジェット装置では、プリントヘッドは、複数個のノズルから構成され、各ノズルは共通のタンクによってインクが供給される。インクはサブストレート上に圧電素子によって付着されるか、又は、サーマル式インクジェット印刷の場合、ノズルと結合し、インクの付着に適切な時期に活性化される抵抗体によって付着される。サーマル式インクジェット・プリンタの場合、タンクからのインク滴は抵抗体によって加熱されてバブルを形成し、サブストレートに向かって推進(propelled)または発射される。いずれにしろ、インクの一連のバブルを特定の所望パターンで発射するとサブストレート上に所望の文字記号の形成が行なわれる。

本発明において用いられるサブストレートは、一般に通常のセルロース紙から成る。しかし、その他のサブストレート、例えば繊維質及び樹脂質のシート又はフィルム材料並びに非孔質透明ポリエステルフィルム(non-porous transparent polyester films)及びマーキングしにくい、同様の材

料を用いることもできる。適当な例として酢酸セルロースとポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。

本発明の実施に使用されるインク組成物は、本質的にグリコール(グリコールエーテル又は多価アルコール及びそのモノメチル誘導体)又は低分子量のアルコール(炭素原子1~5個)からなるベヒクル及び必要に応じて水を含み、そして染料が含まれる。以下に詳述するインク組成物は、特に指示のない限り、重量パーセント(wt.%)で示す。

典型的には約0.01%の界面活性剤(surfactant)を加えて、紙上のインクの濡潤性(wettability)を改善することも可能である。例としてニュージャージー州ニューワーク(Newark, NJ)のAtlas Refinery社製のAtlas G-263及びミネソタ州セントポール(St. Paul, MN)の3M社製のFluororadが挙げられる。

ポリマーもまた添加することによって、バブル形成の制御を助けることが可能である。ポリマーは典型的には約0.001%から1%の範囲で存在し、ニ

ューヨーク州ニューヨーク(New York, NY)のGAF社、Chemical Productsで市販されるポリビニルピロリドン、GAFquat734及びポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールの混合物からなるものでよい。

インクのベヒクルは一般に少なくとも1種のグリコールからなる。本発明の好適な実施例に用いられるグリコール類として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール及びポリエチレングリコールである。グリコール類の他の例として、エチレングリコールジメチルエーテル(以下、glymeと称する)及びジエチレングリコールジメチルエーテル(以下、diglymeと称する)等のグリコールエーテル類が挙げられる。

グリコール類はそのまま又は水溶液として用いることができる。水溶液の場合、グリコール(グリコール混合液)は通常、約10から60%の範囲の量で存在し、水でバランスされる。

代わりに、ベヒクルは少なくとも1種の低分子量のアルコール、例えば1から5個までの炭素原

子を有するアルコール等で構成されることも可能である。その例として、メタノール、エタノール、イソプロパノール及び第三(tert)ブタノールが挙げられる。アルコールは通常、約0から50%の範囲の量で存在し、水及び1種以上のグリコールのうち少なくとも1種とバランスされる。

染料は着色力(tinctural strength)が十分な量、即ち、インク組成物の約1から10%の量で存在する。染料は黒色又は着色したアニオン染料又はカチオン染料であってよい。アニオン染料の例として、スルホン酸染料及びFood Black 2等の酸性のアゾ染料が含まれる。カチオン染料の例として、Acid Blue 9等のトリアールメタン及びDirect Black 17等の染料に含まれるアミノ基からなる塩基(salts of amino groups on dyes)及び銅フクロシアニン等が含まれる。

本願発明では、インク成分と又はサブストレートと反応し、染料をその中に結合させるポリマーを形成する反応性化学種を含むことによってインクの耐水性が改善される。この反応性化学種は、

該反応がサブストレートと行われる場合(一成分系)、インクに含まれ、また、該反応がインク成分と行われる場合(二成分系)、反応性化学種は別のタンクに収容され、別のオリフィスを通じて発射される。二成分系の場合、インクと反応性化学種の両方がサブストレート上の同じ位置に付着するように各オリフィスに指標が付けられる。

一成分系の例として、インクはdiglyme溶媒中にカーボンブラックを含有したコロイド状態濁液からなる。カーボンブラックは6重量%の量で存在する。反応性化学種はセバシルクロライド(sebacyl chloride)等の脂肪族二酸ジハライド(aliphatic diacid dihalide)で、約7%の濃度で存在する。

紙等のセルロースを含むサブストレートに付着すると、セバシルクロライドはセルロースと反応して、その構造がレーヨンとして一般に知られているセルロース系ポリマーを形成する。このポリマー格子内に炭素粒子が保持される。その結果、インクは極めて耐水性となる。

二成分系の例は、ベヒクルが15%のジエチレングリコールとバランスされた水とからなり、染料がFood Black 2であるインクを含む。反応性化学種は、インクと同じベヒクル中に約0.1から1%の濃度範囲で存在するカルボキシメチルセルロース(CMC)とアルミニウム塩とから成る。反応はCMCポリマーの不溶性の塩を生成する。アルミニウム塩は通常2%の水溶液として存在する。アルミニウム又はその他のカチオンの種々の塩を用いてpH及びポリマーの沈澱速度が調整される。該アルミニウム塩の適当な例として塩化アルミニウム AlCl_3 とヒドロキシ酢酸アルミニウム $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_x(\text{OH})_{3-x}$ (式中のxは1から3の整数)が含まれる。

カルボキシメチルセルロースが一方のタンクに収容され、アルミニウム塩が他方のタンクに収容される。染料はどちらのタンク中であってもよい。

この場合も、化学反応によってポリマーが生成され、インクの染料をポリマー格子内に結合させ、それによって耐水性インクを得る。

カルボキシセルロース(carboxy-cellulose)とアルミニウム塩との反応に類似しているのがアミノセルロース(amino-cellulose)と炭酸塩との反応である。例えば、アミノ基を含むセルロースポリマーであるキトサンはアルカリ即ちアルカリ金属炭酸塩(Na_2CO_3 , K_2CO_3)と反応して不溶性の生成物を生成する。前述と同様に、アミノセルロースを一方のタンクに収容し、炭酸塩を他方のタンクに収容することが可能である。

その他の二成分系の例は、第1のタンクに収容したヘキサメチレンジアミンと第2のタンクに収容したアジピン酸(又は無水アジピン酸)等の脂肪族二酸又はそのジハライド構造とからなる。染料はいずれか一方又は両方のタンク中においてよい。しかし、サブストレート上に最も規則性よく配置されるドットは一般に二番目に発射され、染料を収容したタンクにインク・ノズルが接続されていることによって得られる。

前述の反応によってナイロン66が生成される。前述の反応は約280℃の温度を必要とするが、そ

の他のナイロン生成反応は発熱反応であり、室温で起きる。

実施例

実施例1.

一本ペン構造(一成分系)の場合において、インクはdiglyme溶媒中にカーボンブラック5%を含有したコロイド状態濁液であった。反応性化学種は7%の濃度で存在するセバシクロライドであった。インクをセルロースを含むサブストレートに付着させてセルロース系ポリマーを生成させた。定性的に、印刷品質は従来のサーマル型インクジェット印刷に比べて良く、耐水性はインクジェット印刷において現在認められるどのインクよりもはるかにすぐれていた。^(水は)インクより先に紙が溶解した。

実施例2.

2本ペン構造(二成分系)の場合において、第1のタンクに塩化アルミニウム AlCl_3 の2%の水溶液が収容された。第2のタンクに5%の染料

(Food Black 2)0.1から1%の、カルボキシメチルセルロース15%のジエチレングリコールそしてバランスされた水が収容された。紙のサブストレート上の二成分の反応によりカルボキシメチルセルロースポリマーの不溶性塩が生成された。このポリマーは染料を包み込み(encapsulated)、紙に保護用のコーティングを与えた。品質が優れた、極めて耐水性のある印刷が得られた。紙に対する固着化は極めて速かった。

以上の通り、インクジェット印刷を用いてサブストレート上のインクの耐水性を改善する方法を開示した。本実施例に基づいて、当業者は種々の変更及び修正を行うことができ、このような変更及び修正のすべては特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲に含まれることは明らかである。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明に係るインクジェット印刷方法では、該インクに含まれる染料を包囲し、その内部に結合させるポリマー格子を形成

する反応¹⁵化学種を備えることにより、インク発射
後、サブストレート上に該ポリマー格子が生成さ
れ、よって、ここに付着したインクの耐スメアー
性を含む耐水性を改善することが可能¹⁵である。

出願人 横河・ヒューレット・パッカード株式会社
代理人 弁理士 長谷川次男

